

13.11.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 2 9 3 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 2 9 3 3]

出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

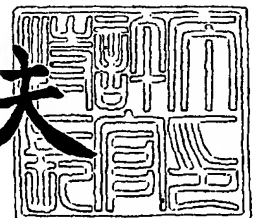
RECEIVED	
09 JAN 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001651

【提出日】 平成14年11月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/30

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 中川 広秋

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 河関 孝志

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低発ガス性ペリクル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも中央に開口部を有するペリクル枠の一方の端面にペリクル膜が張設され、他方の端面に粘着層が設けられているペリクルから発生する有機化合物成分を、24hr、室温（26℃）で100ml/minの窒素気流中において吸着剤（TENAX-GR）により捕集し、260℃、15minで熱脱着させて測定をしたときに検出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル重量に対して0.5ppm以下であるペリクル。

【請求項 2】 少なくとも中央に開口部を有するペリクル枠の一方の端面にペリクル膜が張設され他方の端面に粘着層が設けられているペリクルを、①ガスの流通下に置く、②大気圧以下の減圧下に置く、③40℃以上200℃以下の温度で加熱する、のいずれかの方法で処理することを特徴とする請求項 1 記載のペリクルの製造方法。

【請求項 3】 少なくとも中央に開口部を有するペリクル枠の一方の端面にペリクル膜が張設され他方の端面に粘着層が設けられているペリクルを製造するために用いられる部材を予め、①ガスの流通下に置く、②大気圧以下の減圧下に置く、③40℃以上200℃以下で加熱する、のいずれかの方法で処理することを特徴とする請求項 1 記載のペリクルの製造方法。

【請求項 4】 少なくとも中央に開口部を有するペリクル枠の一方の端面にペリクル膜が張設され他方の端面に粘着層が設けられているペリクルを収納するペリクル収納ケースを、5mm四方に裁断し、100℃で3ml/minの窒素気流中でジエチルエーテルにより捕集した揮発性有機化合物の全重量が全ペリクル重量に対して40ppm以下であるペリクル収納ケース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、IC、LSI等の半導体素子や液晶表示素子等のパターンニング用のフォトリソグラフィ工程における、フォトマスク防護用に使用するペリクルに関

するものである。

【0002】

【従来の技術】

フォトリソグラフィ工程では、ガラス板表面に回路パターンを形成したフォトマスクやレチクルを使用し、レジストを塗布したシリコンウェファー上にその回路パターンを露光により転写する作業が行われる。この工程では、マスク上の回路パターンに塵埃等の異物が付着した状態で露光が行われると、ウェファー上にも上記異物が転写されて不良製品のウェファーとなってしまう。特に露光をステッパーで行う場合には、ウェファー上に成形される全てのチップが不良となる可能性が高くなり、マスクの回路パターンへの異物の付着は大きな問題となっている。

【0003】

このような問題を解決するために、マスク上にペリクルを装着して、ペリクルを通して露光が行われている。これによれば、マスクの回路パターン上に、異物の侵入を防ぐことができると共に、仮にペリクル膜上に異物が付着するようなことがあっても、ウェファー上には転写されず、半導体素子等の製造時の歩留まりが向上する。

【0004】

しかしながら、ペリクルを貼付けて長期間の露光をおこなうと、g線（436 nm）、i線（365 nm）の光源を使用する場合にはレチクル上に発生しなかった異物が、回路線幅の微細化に伴う露光光源の短波長化（KrFレーザーを用いる露光では248 nm、ArFレーザーを用いる場合では193 nm）の影響で、ペリクルーレチクル空間内、又はレチクルパターン上に析出物が生じる問題が発生した。この原因としては、レチクル洗浄時に使用される硫酸がレチクル表面上に残留しており、大気中あるいはペリクル部材中に存在するアンモニアと反応し、異物となってレチクル上に析出することが考えられた。この析出反応は、露光光源が短波長となるにつれて促進されていると考えられたので、ペリクルに使用される材料からアンモニアを除去したものを使用したり、レチクル上の残硫酸濃度を極力低下させたり、ケースから亜硫酸ガス発生の低減等の対策により

、主に硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム等の無機系物質の析出抑制に効果があらわれている。

【0005】

さらに有機系物質に関しても対策を講じている。これは昇華性を有する物質、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ナフタレン、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、安息香酸等を含まない材料を選定することで、これらの物質がレチクル上に析出することを防止している（特許文献1）。

【0006】

ところが最近、上記の対策を講じたペリクル、マスクの組合せでも、露光中あるいは露光後に異物が発生する問題が発生した。そこでこの異物を分析したところ、これまで知られていた析出物とは明らかに異なり、従来おこなわれている無機系化合物及び有機系物質で昇華性を有する物質を、使用する材料中から除去する異物発生対策では解決することができなかった。

【0007】

【特許文献1】特開昭63-64048

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、析出物生成の原因物質をペリクル自体からあらかじめ排除することで、KrFエキシマレーザー光又はArFエキシマレーザー光を用いた露光をおこなっても、レーザー光照射時、及び保管中にレチクル上に異物の析出物の形成が無く、正確なパターン精度を長期間維持することが可能なペリクル、およびその製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の問題点を解決するために、問題となった異物を分析したところ、異物は、従来から異物発生源としては知られていなかった、エステル基、脂肪族基、炭化水素基等を含む有機化合物であることを見出し、本発明に至った。

【0010】

本発明は、少なくとも中央に開口部を有するペリクル枠の一方の端面にペリクル膜が張設され、他方の端面に粘着層が設けられているペリクルから発生する有機化合物成分が、24hr、室温（26℃）で100ml/minの窒素気流中において吸着剤（TENAX-GR）により捕集し、260℃、15minで熱脱着させて測定をしたときに、検出される揮発性有機化合物の全重量がペリクル重量に対して0.5ppm以下であるペリクルであるペリクルを提供する。

【0011】

本発明は、少なくとも中央に開口部を有するペリクル枠の一方の端面にペリクル膜が張設され他方の端面に粘着層が設けられているペリクルを、①ガスの流通下に置く、②大気圧以下の減圧下に置く、③40℃以上200℃以下の温度に加熱する、のいずれかの方法で処理することを特徴とする請求項1記載のペリクルの製造方法を提供する。

【0012】

本発明は、少なくとも中央に開口部を有するペリクル枠の一方の端面にペリクル膜が張設され他方の端面に粘着層が設けられているペリクルを製造するために用いられる部材を予め、①ガスの流通下に置く場合、②大気圧以下の減圧下で、③40℃以上200℃以下の温度を加えること、のいずれかの方法で処理することを特徴とする請求項1記載のペリクルの製造方法を提供する。

【0013】

本発明は、少なくとも中央に開口部を有するペリクル枠の一方の端面にペリクル膜が張設され他方の端面に粘着層が設けられているペリクルを収納するペリクル収納ケースを、5mm四方に裁断し、100℃で3ml/minの窒素気流中でジエチルエーテルにより捕集した揮発性有機化合物の全重量が全ペリクル重量に対して40ppm以下であるペリクル収納ケースを提供する。

【0014】

【発明の実施形態】

[ペリクル]

本発明のペリクルとは、従来公知のペリクル、例えば、アルミニウム等から成るペリクル枠の一方の端部に接着剤を介してペリクル膜を張架し、他方の端部に

粘着剤を塗布してマスクに固定して使用するものである。ペリクル枠の内側には、公知の異物を固定化できる粘着剤が塗布されている場合がある。また、ペリクルを製造後、使用するまでの間において、粘着剤が塗布された面にライナーが付されている。

【0015】

[ペリクルの製造方法]

本発明において、KrF又はArFエキシマーレーザー光を用いた露光をおこなっても、レーザー光照射時及び保管中にレチクル上に異物の析出物の形成を防ぎ、正確なパターン精度を長期間維持することが可能なペリクルを提供するためには、ペリクルから発生する揮発性有機化合物をあらかじめ除去した部材を用いて製造してもよいし、ペリクルを組み立て後に揮発性有機化合物成分を除去することによりペリクルを製造してもよい。

【0016】

たとえば、通常のペリクルの製造においては枠の内側に異物を除去するための、内壁塗布剤と言われる材料を塗布する。その後ガラスと密着させるために、枠の下側にマスク粘着剤を塗布し、ライナーを貼り付ける。その後、膜を貼り付けるための接着剤をペリクル枠の上側へ塗布し、膜を貼り付ける。そうしてできあがったペリクルをケースに収納する。これらの一連の製造工程において、揮発性有機化合物成分の除去は、ペリクルを製造する前の段階で各部材ごとに除去する処理を行っても良いが、製造後において、ペリクル、ケースごとにおこなっても良い。

【0017】

[収納ケース]

収納ケースとは、ペリクルが装着される底蓋と、底蓋に脱着可能に取り付けられた上蓋からなる収納容器である。

【0018】

[捕集される有機化合物]

本発明において、ペリクルに含まれている揮発性有機化合物成分とは、請求項1にて測定される物質であり、特に限定されるものではなく、ペリクルに使用す

る、マスク接着剤、膜接着剤、内壁塗布剤中に微量に含まれているか、あるいは何らかの原因で生成する物質であって、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素化合物、芳香族炭化水素であり、ケトン、エステル、カルボン酸などの官能基を有している場合がある。例えば、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素系化合物としては、ノナン、デカン、ウンデカン、1-ペンテン、2-メチルオクタン、4-メチルオクタン、ウンデセン、シクロオクタン、ドデセン、2-メチルー1-ウンデセン、ドデカン、テトラデカン、ペンタデカン、オクタデカン等があげられる。ケトン系化合物としてはアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-メチルー3-ヘプタノン、2-ヘプタノン等があげられる。エステル系化合物としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、n-ブチルアセテート、メチルメタクリレート、等があげられる。アルコール類としては、イソプロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等があげられる。芳香族系化合物としてはトルエン、m-キシレン、p-キシレン、安息香酸、クメン等が挙げられる。

【0019】

[揮発性有機化合物成分の除去]

本発明において、ペリクルから発生する揮発性有機化合物成分の濃度を減少させるためには、ペリクル又はペリクルの材料を、ガスの流通下に置く、加熱する、または減圧環境下においても良い。

【0020】

本発明において、ガスの流通下に置く場合に使用するガスは、特に限定する物ではないが、窒素、エアー、ヘリウム、アルゴン等がある。

【0021】

本発明において、ガスの流速は特に限定するものではないが、好ましくは1 ml/minから1000 ml/minのものが用いられる。これは、ガスの流量が少なすぎると、揮発性有機化合物成分の除去に時間がかかりすぎ、流量が多すぎると、ペリクルに異物が付着するためである。

【0022】

本発明において、加熱する方法には、ペリクル、またはペリクルの各材料に光

を照射する、直接温度を加える、超音波の様な振動を加える、圧力を加える等のエネルギーを物質に与え、それが熱エネルギーへと変換される手段であればよい。好ましくは、光を照射する、直接温度を加えることである。これによりペリクルに含まれている揮発性有機化合物成分の濃度を減少させることが可能となる。

【0023】

本発明において、加熱する温度は、40℃から200℃で、より好ましくは40℃～180℃あることが好ましい。さらにペリクルの状態で加熱する温度は、40～100℃が好ましく、ペリクルを製造するために用いられる部材を加熱する温度は、60～180℃が好ましい。通常ペリクルの保管は室温（約25℃）であるが、その状態で長期間（約1年程度）保管しておいても、ペリクルに含まれている揮発性有機化合物成分の量は殆ど変化しない。

【0024】

本発明において、減圧環境下とは公知の真空ポンプを使用してなされるものであり、ペリクル、またはペリクルの各材料を減圧環境下におくことにより、揮発性有機化合物成分の濃度を減少させることが可能となる。

【0025】

本発明において、ペリクルの材料（マスク接着剤、膜接着剤、内壁塗布剤）中に含まれる、揮発性有機化合物成分の濃度を減少させる方法としては、上記に挙げたガスの流通下におく、加熱する、減圧環境下に置く以外に、精製という方法を用いることができる。これはペリクルの各材料を、それが可溶である溶媒に溶解し、その後、不溶である溶媒に滴下することにより、ペリクルの各材料を回収する方法である。これにより、ペリクルの各材料中に含まれている蒸気圧を持つ物質の濃度を減少させることが可能である。この方法に用いるペリクルの各材料が可溶である溶媒は特に限定するものではないが、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、等が挙げられる。さらにこの方法に用いるペリクルの各材料が不溶である溶媒も特に限定するものではないが、純水、メタノール、エタノール等が挙げられる。

【0026】

本発明において、揮発性有機化合物成分の濃度を測定する方法は、ガスクロマ

トグラフィー（GC）分析にておこなう。例えばペリクルは、ペリクルをガラス製の容器に入れ、一定温度に保ちながら容器内に一定時間ガスを流し、容器から出できたガスを、捕集管で集め、その物質量をGC分析により定量することができる。さらにペリクルの各材料の場合は、TCT-GC法により分析することができる。これは、ある重量のペリクルの各材料を、加熱機能を有する装置に入れ、加熱することで発生するガスを直接GC分析装置に注入し分析する方法である。

【0027】

以下、発明の実施例について説明する。

【0028】

【実施例1】

ペリクルを50℃の設定したオープン中に、大気圧下で12hr及び24hr静置する。次に先ほどのペリクルと、非加熱ペリクルを、それぞれガラス製チャンバー（24cm×24cm×8cm）に入れ、ボンベより窒素ガスを100ml/minで流しながら、発生するガスを吸着剤（TENAX-GR）約3mlを充填した捕集管に通過させ、有機物を吸着剤にて濃縮しサンプリングした。このサンプリングは、室温（26℃）、24hrおこなった。捕集管でサンプリングしたものを260℃、15min加熱し、捕集物を熱脱着させ、発生したガスをGC/MSで分析した。分析結果を以下に示した。ここに示してある濃度は、トルエンの分析値を基準として、分析によって得られた各化合物の重量を、ペリクル1枚あたりの重量で割って算出したものである。

【0029】

【表 1】

表1 ペリクルからの揮発性有機化合物成分分析結果

単位: ppm

化合物名	非加熱ペリクル	12hr加熱済みペリクル	24hr加熱済みペリクル
C5H10	0.06	0.01	0.01
メチルアクリレート	0.22	0.12	0.04
ブタノール	0.02	0.01	0.01以下
C8H16	0.13	0.05	0.02
C9H20	0.09	0.05	0.02
C9H20	0.01以下	0.01	0.01以下
C9H20	0.02	0.01	0.01以下
C3アルキルベンゼン	0.01	0.01	0.01以下
C10H22	0.01	0.01以下	0.01以下
C11H24	0.01	0.01以下	0.01以下
C11H24	0.01	0.01以下	0.01以下
C11H24	0.04	0.02	0.01以下
C11H22	0.02	0.02	0.01以下
安息香酸メチル	0.02	0.01	0.01以下
C12H26	0.08	0.04	0.01
C12H26	0.02	0.01	0.01以下
C15H32	0.03	0.01	0.01以下
C17H36	0.01	0.01以下	0.01以下
C18H38	0.04	0.01	0.01
C21H44	0.02	0.02	0.01以下
MW182脂肪族環状化合物	0.08	0.05	0.01以下
不明成分	0.02	0.01	0.004
不明成分	0.02	0.03	0.01
不明成分	0.04	0.02	0.01
合計	1.03以下	0.56以下	0.29以下

ペリクルを加熱した結果、分析結果より明らかなように、検出された化合物すべてにおいて減少しており、合計では約1/5になっている。これにより、加熱によってペリクルから発生する物質が減少していることがわかる。

【0030】

次に、加熱済みペリクルと、非加熱のペリクルをレチクルに貼り付け、50℃のオープンに3hr静置し、異物発生確認用のサンプルとした。その後ArFエキシマレーザー光を両サンプルに照射した。照射条件は、発信周波数500Hz、エネルギー密度1mJ/cm²/pulseで、2000J/cm²まで照射した。その結果、加熱済みペリクルとを貼り付けたレチクル上及びペリクル膜には異物の析出はなかったが、非加熱ペリクルを貼り付けたレチクルについては、

ペリクル膜のレーザー光照射部が白く変色し、レチクル上に、 $0.2\mu\text{m}$ 程度の異物の析出が確認された。

【0031】

【表2】

表2 異物発生確認結果

非加熱ペリクル	12hr加熱済みペリクル	24hr加熱済みペリクル
$0.2\mu\text{m}$ 程度の異物が多数発生	発生せず	発生せず

【0032】

【実施例2】

ペリクルフレームをレチクルに貼り付けるためのマスク接着剤を、 200°C まで加熱し、 35000Pa の減圧環境下で4hr加熱処理し、あらかじめマスク接着剤から発生する物質を減少させた。このマスク接着剤から発生する物質量をTCT-GC法により測定した。マスク接着剤20mgに、 100°C の温度を3分間かけ、そこから発生するガスの量を測定した。その結果、未処理のマスク接着剤と比較して約 $1/8$ にまで発生するガス量は減少していた。

【0033】

次に内壁塗布剤をアセトンに20wt%になるように溶かしてナス型フラスコに入れた。その後、 5000Pa 、 120°C の状態では6hr放置し、あらかじめ内壁塗布剤から発生する物質を減少させた。この内壁塗布剤から発生する物質量をTCT-GC法により測定した。内壁塗布剤20mgに、 100°C の温度を3分間かけ、そこから発生するガスの量を測定した。その結果、未処理の内壁塗布剤と比較して約 $1/5$ にまで発生するガス量は減少していた。

【0034】

このマスク接着剤、及び内壁塗布剤を用いてペリクルを製造した。そして実施例1と同様にレチクルに貼り付け、 50°C のオーブンに3hr静置し、異物発生確認用のサンプルとした。このサンプルに実施例1と同様にArFレーザーを照射した。その結果、100、1000、2000、5000、10000、20000J/cm²照射後に観察したが、いずれの場合においても、ペリクル膜及

びレチクル上に異物の発生は観られなかった。

【 0 0 3 5 】

【発明の効果】

本発明のペリクルを使用すれば、 KrF 又は ArF エキシマーレーザー光を用いた露光をおこなっても、レーザー光照射時、及び保管中にレチクル上に異物の析出物の形成を防ぎ、正確なパターン精度を長期間維持することができ、産業上利用上重要な意義を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 析出物生成の原因物質をペリクル自体からあらかじめ排除することで、K r F又はA r Fエキシマーレーザー光を用いた露光をおこなっても、レーザー光照射時、及び保管中にレチクル上に異物の析出物の形成を防ぎ、正確なパターン精度を長期間維持することが可能なペリクルを提供する。

【解決手段】 ペリクル製造工程において、使用する構成部材、又は完成品を加熱又は減圧下等に置くことにより、使用する構成部材、又は完成品から発生する物質を、あらかじめ除去することである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 3 2 9 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

氏 名

三井化学株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社